

uses folders

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c)1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003931598 WPI Acc No: 84-077142/13
Related WPI Accession(s): 88-023031

XRAM Acc No: C84-032934
XRPX Acc No: N84-057598

Optical glass fibre prodn. by vapour phase oxidn. of beta-diketonate and other cpds., collecting oxide soot formed, sintering and fibre drawing

Index Terms: OPTICAL GLASS FIBRE PRODUCE: VAPOUR PHASE OXIDATION BETA DI KETONATE COMPOUND COLLECT OXIDE SOOT FORMING SINTER FIBRE DRAW

Patent Assignee: (CORG) CORNING GLASS WORKS
Author (Inventor): MILLER S B; STEART R L; THOMPSON D A

Number of Patents: 013

Patent Family:

CG Number	Kind	Date	Week	(Basic)
EP 103448	A	840321	8413	
EP 59131537	A	840728	8436	
BR 8304945	A	840424	8424	
DK 8304184	A	840430	8424	
FI 8303283	A	840430	8424	
AU 8318985	A	840322	8419	
NO 8303305	A	840409	8421	
US 4501602	A	850226	8511	
CA 1222664	A	870609	8727	
EP 103448	B	881117	8846	
DE 3378466	G	881222	8901	
JP 91072575	B	911119	9150	
IL 69704	A	911212	9203	

Reference 11

Priority Data (CG No Date): US 418215 (820915); EP 87201566 (870000)
Applications (CG No, Date): EP 83305120 (830905); JP 83167653 (830913)

Language: English

EP and/or WO Cited Patents: No. SR. Pub: EP 55459; 1. Jnl. REF

Designated States

(Regional): AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; NL; SE
Abstract (Basic): EP 103448

Process comprises vapour phase oxidation of cpds., to form particulate oxide soot which is captured and consolidated by sintering. is described in which at least one of the cpds. is a beta-diketonate complex of a Gp. I, II, III or IV metal or a rare earth metal.

Pref. the process forms a glass which is converted into an optical waveguide fibre. The metal in the complex is pref. selected from Li, Na, Be, Mg, Sc, Y, Cu, Hf, Zr, Ti, Zn, Cd, Al, Ga, Tl and Ce.

Process permits incorporation of main group and rare earth metal oxides into the products without undesirable voids or compsn. discontinuities such as particulate oxide inclusions. Metal oxides may be introduced into the glass as dopants in carefully controlled amts.

@(28pp Dwg. No. 0/4)@

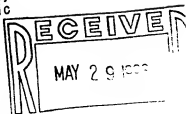
Abstract (US): 8511 US 4501602

Prod. of glass or ceramic prods. impregnated with metal oxides comprises vaporising a 1,3-diketone metallic complex (having a vapour pressure at least 10 mm at temps. below 250 deg.) at temps. below 250 deg. (with insignificant thermal decompn.); the complex is then oxidised in the vapour state to form fine metallic oxide particles (dia. less than 0.1 microns) which are deposited on the glass or ceramic, followed by sintering.

USE - The prods. have excellent optical purity and are drawn out to form optical waveguide fibres. @(10pp)@

Abstract (EP): 8846 EP 103448

A process for the production of a glass or ceramic article by a vapour phase oxidation process wherein vapourised glass or ceramic source compounds are oxidised while in the vapour phase to form



particulate oxide soot, the oxide soot is captured as deposited soot, and the deposited soot is sintered by heating to form a void-free, monolithic self-supporting glass or ceramic article, the article having a composition which includes at least one modifying oxide of a metal selected from Groups IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB and the rare earth series of the Periodic Table, characterised in that the vapourised source compound for at least one of the metal oxides of the article is a beta-diketonate complex of the selected metal which exhibits a vapour pressure of at least 10mm (Hg) (13.34 millibars) at a temperature not exceeding 250 deg. C; and in that the vapourised beta-diketonate complex is oxidised in the vapour phase to produce particulate oxide soot of the selected metal which is captured and sintered with the deposited soot. @ (14pp)@

File Segment: CPI; EPI

Derwent Class: F01; L01; V07;

Int Pat Class: C03C-001/00; C03C-003/04; C03C-013/00; C04B-035/00;

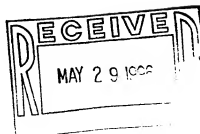
C01F-007/02; C03C-014/00; C07C-045/77; C07C-049/67; C03C-000/00;

C03B-037/25; C03C-017/24; C03B-000/00; C03B-019/06; C03B-008/04;

C03B-019/14

Manual Codes (CPI/A-N): F01-C07; F01-D09B; F01-E01; F04-G; L01-F03; L01-L05

Manual Codes (EPI/S-X): V07-F01A1



⑨ 日本国特許庁 (JP)

特許出願公開

公開特許公報 (A)

昭59-131537

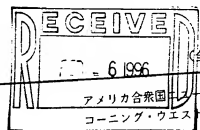
公開 昭和59年(1984)7月28日

Int. Cl.³
C 03 C 1 00
C 03 B 37 01
C 03 C 3 06
14 00
C 04 B 35 00
C 01 F 7 02
C 07 C 45 77
49 67

識別記号

序内整理番号
6674-4G
6602-4G
6674-4G
6674-4G
6375-4G
7106-4G
7824-4H
7824-4H

発明の数 2
審査請求 未請求



(全 12 頁)

気相酸化法によるガラスまたはセラミックス
品の製造方法

特 願 昭58-167653
出 願 昭58(1983)9月13日
優先権主張 昭1982年9月15日米国(US)
④418215
発 明 者 スティーブン・ブルース・ミラ

出 願 人 コーニング・グラス・ワークス
アメリカ合衆国ニューヨーク州
コーニング・ウエスタ・フォー
ース・ストリート07
出 代 理 人 弁理士 山元俊仁
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

気相酸化法によるガラスまたはセラミックス
物品の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 気化された複数の化合物を酸化して粒子状酸
化物スートを生じ、このスートを捕集しかつ焼
結によって融合固化して、単一の物品を形成する
ようになされた気相酸化法によるガラスまたはセ
ラミックスの製造方法において、

前記複数の化合物のうちの少なくとも1つは、
元素周期表の1a、1b、IIa、IIb、IIIa、IIIb、
IVa、IVb族および希土類元素の中から選ばれた
1つの金属のドーシントン錯化合物であることを
特徴とする、気相酸化法によるガラスまたはセ
ラミックスの製造方法。

2. 選択された複数の金属化合物を気化し、その
蒸気を酸化領域に運び、この酸化領域において前
記蒸気を酸化して金属酸化物のスートを生じ、
このスートを捕集しかつ融合固化して所望なカラ

スを形成し、このガラスを延伸して光導波路フ
ァイバーを形成するようになされた光導波路フ
ァイバーの製造方法において、

前記複数の金属化合物のうちの少なくとも1つ
は、元素周期表の1a、1b、IIa、IIb、IIIa、
IIIb、IVa、IVb族および希土類元素の中から選
ばれた1つの金属のドーシントン錯化合物である
ことを特徴とする、気相酸化法による光導波路フ
ァイバーの製造方法。

3. 特許請求の範囲第1項または第2項に記載さ
れた方法において、前記金属は、Li、Na、Be、
Mg、Sc、Y、Cu、Hf、Zr、Ti、Zn、
Cd、Al、Ga、TおよびCe からなる群の中
から選ばれ、前記ドーシントン錯化合物は250℃
を超えない温度において少なくとも1.0mmHgの蒸
気圧を有していることを特徴とする前記方法。

4. 特許請求の範囲第3項に記載された方法にお
いて、前記ドーシントン錯化合物は、少なくとも
153の式量をもつドーシントン錯化合物の配位
子を含んでいることを特徴とする前記方法。

8. 特許請求の範囲第4項に記載された方法において、前記θ-ジクトン化合物の配位子は、芳香θ-ジクトンから誘導されたものであることを特徴とする前記方法。
6. 特許請求の範囲第4項に記載された方法において、前記θ-ジクトン化合物の配位子は、(ifa)、(hfa)、(thd)、(dfhd)、(iod)、および(foa)の配位子からなる群の中から選ばれたものであることを特徴とする前記方法。
7. 特許請求の範囲第4項に記載された方法において、前記θ-ジクトン錯化合物は、少なくとも1つのリウイス塩基が付加されたものであることを特徴とする前記方法。
8. 特許請求の範囲第6項に記載された方法において、前記リウイス塩基はテトラヒドロフランであることを特徴とする前記方法。
9. 特許請求の範囲第3項に記載された方法において、前記粒子状金属錯化合物が回転するマンドレル上に捕獲されることを特徴とする前記方法。

イカルである。商業生産において、これら反応物は例えばシリコン、銅、ゲルマニウムおよび銀系のハロゲン化物またはオキシハロゲン化物のような、特定の金属または半金属の揮発性ハロゲン化物または水化物である。これら化合物は、蒸気供給システム内で容易に維持できる温度でかつ酸化領域において高純度の酸化物に変換される温度で高い蒸気圧を有する。ある事例では、大気圧において揮発性ハロゲン化物またはオキシハロゲン化物の沸点温度以上の温度で動作するシステムが用いられてきた。

これら金属のその他の揮発性化合物として、有機金属化合物も使用できることの示唆もなされてきたが、この提案は光導波路製造分野においては商業的に採用されないものであった。英国特許第2071644号明細書は、シラン、塩素および/またはアルキル置換シラン、および硫酸塩エチルが、光導波路製造のための蒸気供給システムで用いられうることを示唆しているが、一般にかかるとる化合物は、不安定性、高反応性および/または

10. 特許請求の範囲第9項に記載された方法において、前記捕獲されたヌートは、融合固化工程に先立ってまたはその最中に、水分、炭素および非炭素等の不純物のうちの少なくとも1つ以上を除去されることを特徴とする前記方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明はセラミックスの製造方法に関し、特に気相沈積およびそれに続く焼結によって高純度ガラスまたはセラミックを形成する方法に関する。

ガラス光導波路のようなくわめて高純度のガラス製品の製造における有利な商業的生産法として気相沈積法が用いられている。この方法は、気化された反応物を、例えば沈積基体(マンドレル)の近傍またはガラス沈積チューブ内のバーナーまたはプラズマ形成のような酸化領域に運び、その酸化領域において反応物を酸化して前記マンドレルまたはチューブ上に粒子状酸化物すなわちヌートを形成し、最後に沈積されたヌートを清澄なガラスに変換する工程を含む。

かかる方法における反応物の気化特性はクリテ

限定された蒸気圧等のためにあまり用いられなかつた。

気相沈積法によるガラス光導波路の製造において、 MgO 、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 CaO 等の多数の通常のガラス酸性酸化物を用いることが望ましいことは従来から確認されているが、気相沈積ガラス中にこれら酸化物を添加するための満足しうる方法は未だ開発されていなかった。透明なガラスのための酸性剤として有用な主族金属および希土類金属の大部分は揮発性ハロゲン化物または他の揮発性化合物の形態をとらず安定な無機化合物の形態をとるものである。したがって、これら金属の酸化物が、ガラス光導波路における酸性用ドーパント(dopant)として存在の有益性を有しているにもかかわらず、これら酸化物を、気相沈積ガラス中に高純度でかつその濃度が管理された状態で、添加しうる有用な方法は未だ開発されていなかった。

過去において、酸化物を気相沈積するための金属源として金属アルキルを用いることも提案され

たが、これらの化合物は一般に危険な不安定である。例えば、トリメチルアルミニウム $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ およびジメチル亜鉛 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ は爆発性かつ反応性であるが、発火性であり、そのため貯蔵および使用がきわめて危険である。

米国特許第3801294号明細書には、金属ハロゲン化合物を固体から直接に蒸発させることにより、主族の活性剤を気相沈積ガラスに添加するという初期の方法が記載されている。しかしこの方法は、通常の高気圧を得るにも蒸気供給システムを高圧に保たなければならない欠点があり、かつキャリアガス中に存在するドーパ剤の濃度制御が困難である。

米国特許第3883336号明細書には、所望の金属の可溶塩を含む溶液を蒸気として酸化用炎内に導いて酸化物スートを生成することにより、主族の酸化物を気相沈積ガラスに添加するという方法が提案されている。しかしながら、溶剤を用いた気相沈積のために、この方法では、空間のない均質な混合酸化物ガラスまたはセラミックに焼

結しうる粒徑分布を有する酸化物スートを得るのには不可能である。さらに、この方法では、希薄な製品の潜在的汚染源にもなる。すなわち、酸化物が含まれる点においても、純度が汚染される点においても、先端放路ガラスには適さないものである。

米国特許第4141710号および第4173459号明細書には、所望の金属の熱分解可能な有機または無機化合物を溶剤に希薄した溶液をペイトチューブまたは坩堝の内面に供給する方法が示唆されている。この方法は、気相酸化法というよりも熱分解法の1つであり、そのため先端放路ガラスの製造には適さない。このようなホットサーフェス分解により生成した沈積物は、気相酸化法によって生成されたスートと形質が著しく異なり、層が薄い場合はひび割れおよびはがれが生じ易い。したがって、かかる沈積物を無欠陥ガラスにすることはきわめて困難である。このため、アセチルアセトン化合物のような金属キレートを含む無機金属化合物および有機金属化合物の熱分解法は、

ガラスシート上に薄い酸化膜を生成する場合(英国特許第1454378号および英国特許第2033374号A)、および金属メッキ(米国特許第3356527号および米国特許第3049797号)に用いられるとしても、この方法は、先端放路のようなバルクのガラス製品の製造に際しては商業的に許容されないものである。

よって本発明は、かかる製品に、望ましくない空洞あるいは酸化物包含のような組成的不連続性を伴うことなしに、主族および希土類金属を添加しうる、ガラスまたはその他の純粋なセラミック製品の製造方法を提供することを目的とする。

さらに本発明は、気相沈積ガラス中のドーパ剤の濃度および気相沈積生成物の高純度を良好に管理しつつ上記金属の酸化物をドーパ剤として添加しうるガラス先端放路の製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、気相酸化法によって生成する酸化物スートを凝固化(consolidation)すること

により純粋なガラスおよびセラミック製品を製造する場合の蒸気源として、主族および希土類の金属の中から選ばれた気化可能なキレート化合物を用いることを包含する。本発明においては、先端放路のような製品のための高純度酸化物ガラス形成材およびガラス活性剤を沈積するための現在用いられている方法を踏襲する。この現在用いられている方法においては、金属化合物は気化されかつ、この化合物を気相反応によって微細なスートとするために高気相の形態で酸化領域に運ばれる。現在用いられている方法では、この酸化物スートは捕集されかつ加熱により融合固化されて、最終的には先端放路ファイバーのような製品となされる清浄なガラスを生成する。かかる気相沈積法は、きわめて高純度のガラスまたはセラミック製品、すなわち、全体で約0.01重量パーセントを越えない量の金属不純物しか含まない非晶質または結晶よりなる製品の製造が可能のために有益である。

本発明における金属は、元素周期表の1a、1b、8a、1b、2a、2b、3a、Nb族および希土

類から選ばれうる。これら金属は、常態的な温度で蒸発しかつ固有の分圧において選ばれうる安定な金属キレート化合物として提供される。選ばれたキレート高気は、反応領域において、気相反応によって微細な酸化物ナノ粒子に変換される。このナノ粒子は捕捉されかつ融合固化されて清澄なガラスのような単一のまたはモノリシックな製品となされるのに適した粒径と粒径分布を有する。この方法で使用する金属キレート化合物は、金属 β -ジクテン化合物、すなわち、 β -ジクテンとして知られるジクテンから生ずる β -ジクテン化合物の配位子 (ligand) の1つまたはそれ以上を伴った金属の錯化合物である。 β -ジクテン錯化合物はジクテン化合物の配位子のみなく、金属キレート構造に対するアダクト (adducts) として錯体中に存在しうる付加的配位子をも包含しうる。

この群の中から選ばれた化合物は、常態高圧において液体または固体である。これらは空気中における酸化に対しては比較的安定であるが、分

解温度より低い温度において10mmHg以上、しばしば100mmHg以上の高気圧を示す。これらの選ばれた化合物は、上記温度において著しい分解を伴うことなくして運動に充分な安定性を示すが、酸化領域における酸素の存在により、著しい気相反応を促進するためのさらに高い温度への加熱を伴ってまたは伴うことなくして、直ちに気相反応して高純度の金属酸化物を形成する。

これら化合物を用いることにより、主族および希土類の元素を、キャリア剤を用いることなく、実質的なしきりながら管理可能な濃度をもって、蒸気の形で反応領域に運ぶことができるため、清澄なガラスまたは微細なセラミックに焼結するのに適した高純度の金属酸化物の微細粒子が得られる。

以下本発明の実施例について詳細に説明する。

本発明に従う気相酸化法によって生成される酸化物は、周期律表の1a、1b、2a、2b、3a、3b、4aおよび4b族の中から選ばれた金属の酸化物を含む。これら酸化物は、ガラスを形成し

うる酸化物。例えば酸化アルミニウムを含むうるが、特にガラス形成システムにおいて中間物乃至変性剤として用いられる酸化物、例えばアルカリ金属およびアルカリ土金属の酸化物である。上記族の中から選ばれた代表的な金属名を挙げると下記の通りである。すなわち、1a族...LiおよびNa; 1b族...Cu; 2a族...Be, Mg; 2b族...Zn, Cd, Hg; 3a族...Al, Ga; 3b族...Sc, Y; 4a族...Sn; 4b族...ZrおよびHfである。

希土類金属の酸化物もまた本発明に従う気相酸化法によって生成される。光導波路ガラスにおけるドーパントとして有利に使用されうる希土類金属の酸化物の一例はCeO₂であり、その濃度によって、光導波路の放射能損減係数特性が向上する。また、溶融シリカよりなる光導波路におけるガラス変性剤として用いられる他の希土類酸化物はLaおよびYbである。

気相反応のための高気圧発生システムに用いるのに適切で、生成される酸化物中に混合されるために選ばれた金属化合物は、その化合物の分解温度

より低いある温度でかなりの高気圧を有していなければならない。この必要とされる高気圧は、伝導工程に必要な金属酸化物の濃度および沈降速度に依存するが、この高気圧は、1mmHgの量の化合物に必要な1mmHgから少なくとも100mmHgまで、好ましくは生成されたガラスの主たる中間物あるいはガラス変性剤として用いられる化合物に必要な100mmHgまで分布されうる。

金属 β -ジクテン化合物分子の構造は、式 $(R-CO-CH-CO-R')^n$ であらわされる β -ジクテンの配位子によって囲まれた金属原子からなることが知られている。ここでRおよびR'は1~4個のカーボン原子を含む典型的なアルキル基あるいは芳香族アルキル基である。何れの金属であっても、その β -ジクテン化合物の揮発性はRおよびR'要素の性質に強く依存することが知られている。

β -セチルアセトン(2,4-ペンタンジオン)のような蒸発されない低分子量のジクテンは、熱せられた基板上に熱分解によって金属酸化物フ

ルムを捕獲するための溶解可能な金属錯化合物を形成するために用いられてきた。しかしながら、これら配位子を備えた β -ジクテン化合物は、一般に、その分解温度より低い温度においては、本説明による気相取法によって主族の金属錯化合物を形成するための高気圧として用いるのに充分な高気圧を示さない。これに比し、 β -ジクテンの配位子がより高い式量（すなわち、少なくとも約153）を有しかつ特に非化ジクテンから生成される金属 β -ジクテン化合物は、著しく高い高気圧を示すので、酸化物スートの気相生成のために多量の金属含有高気圧を発生させるのに用いられる。弗素置換された β -ジクテン錯化合物の高い揮発性は、弗素の高電気陰性度にもとづくキレート分子中に働くファン・デル・ワースの力の作用によるものと理論づけられている（アール・イー・シーバース（R. E. Sievers）ほか、サイエンス、201（4352）217～223頁）。弗素を含まない大きな配位子にとっては、立体障害が要因となるようである。

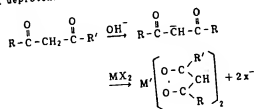
主族の金属あるいは希土類金属と錯化合物を形成して揮発性金属キレートを提供するのに適した、非化および高分子量 β -ジクテンの例が下記の表1に示されている。表1には、各化合物の名称、構造式、慣用名、略号および沸点（特断り書がない限り760mmHgにおける）が記載されている。略号（例えばHhfa）の接頭字「H」はジクテンの形態における中性化合物をあらわし、ジクテン化合物陰イオンの形態はこの接頭字を除いた（hfa）⁻であらわされる。

表 1
配位子として用いられる β -ジクテンの構造と特性

化合物	構造	慣用名（略号）	沸点
1, 1, 1-トリフルオロ- 2, 4-ペンタンジオン	$\text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	トリフルオロアセチルアセトン (Htfa)	107°C
1, 1, 1, 5, 5, 5- ヘキサフルオロ-2, 4- ペンタンジオン	$\text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CF}_3$	ヘキサフルオロアセチルアセトン (Hhfa)	70°C
2, 2, 6, 6-テトラ メチル-3, 5- ヘプタンジオン	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	(Hthd) または (Hdpm)	214～216°C
6, 6, 7, 7, 8, 8- ヘプタフルオロ-2, 2- ジメチル 3, 5- オクタジオン	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CF}_3$	(Htfd)	33°C
2, 2, 7-トリメチル- 3, 5-オクタジオン	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(Htod)	55°C (0.1mmHg)
1, 1, 1, 5, 5, 6, 6, 7, 7- デカフルオロ- 2, 4-ヘプタンジオン	$\text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$	(Hdfhd)	99～105°C
1, 1, 1-トリフルオロ- 6-メチル 2, 4- ヘプタンジオン	$\text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(Htfmhd)	

高揮発性に対する実際の要求から、本発明においては、主族および希土類の非化β-ジクテン化合物を用いることにより、好ましい気相反応を達成することができ、特に表Ⅰの非炭化合物の配位子の1つまたはそれ以上を用いることが望ましい。

β-ジクテン錯化合物における結合メカニズムはほとんど常に配位子の酸素原子を通じて行われ、ジクテンのデプロトネーション (deprotonation) の後に陰イオンを生じる。



よく知られているように、ジクテン化合物の陰イオンの電荷は、上記の中央のカーボン原子におけるよりもむしろ実際には-CO-CH-CO-官能基のまわりで非局在化がなされる。

β-ジクテン錯化合物は通常例えばヘキサン、

四塩化炭素等の無毒性有機溶剤に対し高い溶解度を示すが、アルコールあるいは水にはあまり溶けない。これら錯化合物の製法は文献に記載されている。例えば、アール・シー・メーローラ (R.C. Mehrotra)、ブール・ボラ (R. Bohra) およびビー・ビー・ゴール (B. P. Gaur) による「金属β-ジクテン化合物およびその誘導体」(Metal β-Diketonates and Allied Derivatives) と題し、1978年ニューヨークのアカデミックプレス社から発行された文献を参照されたい。

250℃あるいはそれより低い温度で、顕著な分解を伴うことなくし、少なくとも約10mmHgの蒸気圧を示し、従って金属錯化合物を得る気相酸化法に基づく反応に対し適切な金属反応係になりうる特定の金属β-ジクテン錯化合物の例が下記表Ⅱに示されている。表Ⅱは、金属元素と、それらと錯化合物を形成するのに適した配位子とを示しており、後者の配位子上は表Ⅰに記載された略号で示されている。

表Ⅱ
揮発性β-ジクテン錯化合物

元素	配位子				
	(tfa) ⁻	(hfa) ⁻	(thd) ⁻	(dfhd) ⁻	(fod) ⁻
Li			X		
Na			X		
Be	X	X			
Mg		X			
Se	X		X		
Y			X		X
Cu	X	X			X
Hf					
Ti		X			
Zr		X			
Zn	X	X	X		
Cd		X			
Al	X	X			X
Ga	X	X			X
Ce					

僅かな量の錯化合物がスタート生成物に添加される場合には、10mmHgのような高い蒸気圧は必要とされず、1mmHgのような低い蒸気圧で充分な金属蒸気濃度が得られる。このような事例として、先端被膜用シリカコアガラスにおける放射能による着色を抑圧する微量ドーパントとしての酸化セリウムの添加があり、その場合のCeO₂の濃度は0.1重量パーセント以上を殆ど必要としない。Ce(tfd)は希土類金属のβ-ジクテン化合物の一例であるが、期した非化β-ジクテン化合物のあるもののような高い蒸気圧は示さないとしても、気相酸化法によって僅かな蒸気源を生成するためには充分な蒸気圧を示す。勿論、添加物をドーピングする場合にCe(tfd)のようなより高い蒸気圧の錯化合物を用いるのが有利であることは言うまでもない。

多くの場合、特に錯化合物が配位的に飽和せずかつ基剤が良好なリニース塩基である場合、β-ジクテン錯化合物は錯合に用いられる溶剤の分

子と共にアダクト (adducts) を形成する傾向がある。アダクトとなされた β -ジクテン錯化合物はきわめて安定なものとなされ、かつ有用な蒸気源を構成するのに充分な安定性および揮発性を示しうる。 β -ジクテン化合物とアダクトを形成する化合物は、アンモニア、水、ピリジン、ピリジン、フェナントリン、テトラヒドロフラン、およびジメチルホルムアミドである。付加的配位子としての錯化合物に対するこのような付加により、金属に対する6倍あるいはそれ以上の配位を実現する。

β -ジクテン錯化合物の気相酸化によって生成した酸化物スートがその後捕獲されかつ融合固化されてガラスあるいはその他の製品を形成する本発明の方法はクリティカルなものではない。すなわちスートを適当なマンドレル上に捕獲したり、スートを採集容器内に捕獲したり、捕獲したスートを、マンドレル上でまたはマンドレルから除去した状態で、あるいはゆるいスートを締固めたり成形した後に、焼結によって融合固化したり、

清浄な蒸気は冷却によって結晶化し、約5.21グラムの白色結晶が生成する。この生成物を60℃における真空昇華によって昇華し、氷で冷却された冷トラップに導く。

臭化カリウム中における生成物サンプルの赤外スペクトル測定によれば、文献に記載された $Al(Hf_a)_3$ の赤外スペクトルに一致する。この化合物は50℃以上の温度で直ちに昇華し、約72~74℃で融解し、125℃において約100mmHgの蒸気圧を示す。このことは、この化合物が、焼結可能な酸化物スートを気相酸化反応工程によって生成するための適切なアルミニウム含有蒸気源となりうることを示している。

実施例2 - $Mg(Hf_a)_2$

IIa族金属であるマグネシウムの β -ジクテン錯化合物は、 (Hf_a) を塩基性炭酸マグネシウムと反応させることにより得られる。塩基性炭酸マグネシウムすなわち $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$ ($n \approx 6$) のサンプル2.5グラムを100ミリリットルのエーテルに窒素中で攪拌しながら懸濁する。

捕獲したスートを、融合固化に先立ってまたはその最中に、水分、炭素または焦炭のような非金属不純物を排除したりするような種々の方法を含む従来の知りなスート生成技術をも本質的に採用しうるものである。

以下に述べる実施例には、その特性に従って用意され、かつ気相酸化法によるガラス形成のために適した高純度酸化物の生成のための主要金属源として用いられるに達していると判断される β -ジクテン化合物が記載されている。

実施例1 - $Al(Hf_a)_3$

アルミニウム (IIa族金属) の β -ジクテン錯化合物は、ヘキサフルオロアセチルアセトン (Hf_a) と塩化アルミニウムとを反応させることによつて得られる。1.06グラムの $AlCl_3$ を10ミリリットルの CCl_4 に窒素中で攪拌しながら加える。 CCl_4 に溶解した (Hf_a) 溶液 $AlCl_3$ 溶液に徐々に加えるが、その際に多量の HCl を発生する。この反応混合物を30分間濾し、冷たい熱い混合物をフリットフィルタに通す。

この懸濁液に (Hf_a) のサンプル1.041グラムを加え、この混合物を2時間濾す。次にデカンテーション (decantation) および蒸発によって、エーテルを固相から分離する。蒸発後に残留した白色粉末はマグネシウム・ヘキサフルオロアセチルアセトン化合物のエーテル・水アダクト $Mg(Hf_a)_2 \cdot 1.5Et_2O \cdot H_2O$ である。この錯化合物は225℃で融解し、165℃で昇華によって気化する。

$Mg(Hf_a)_2$ のテトラヒドロフラン (THF) アダクトを得るために、20ミリリットルの THF を上述のようにして生成されたエーテル・水アダクトに加えその溶液を18時間攪拌する。溶液の回転蒸発により、陽子核磁気共鳴試験によって $Mg(Hf_a)_2 \cdot 4THF$ であることが認識せられる白色粉末が残留する。乾燥した氷で冷却された冷トラップを用いたこの化合物の昇華により、アダクト $Mg(Hf_a)_2 \cdot 2THF$ が生成する。この化合物は約130℃の融点を有し160℃で蒸発して、気相酸化法のためのマグネシウム含有蒸気源を発生す

3.

實施例 3 - Na(tfmhd)

1a 族金属であるナトリウムの β -リクトン錯化合物は、水酸化ナトリウムを7つの錯を含む。

ジェクトンと反応させる。反応生成物をメタノールに溶解し、この溶液に4.08グラムのNaOHのテンペルトを加え、50ミリリットルの水に溶解し、この溶液に1, 1, 1-トリフルオロ-6-ノルテン-2, 4-エプタジエン(Hfmbd)よりなるジェクトンの20.0グラムを加える。この混合物を15分間隔で周期的に撹動し、次にエーテルを加えてトリウム・ノル-ジェクトン化合物を抽出する。この薄黄色のエーテル抽出物を空气中で乾燥し、Na(fmbd)と識別される薄黄色の固体を得る。この化合物は融点とは確定できないが約260℃で完全に熱分解して昇華する特徴を有する。

实施例 4 - Ce(fod)₃

希土類金属であるセリウムの β -ジクトン錯化合物は、窒化セリウムを6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオル-2, 2-ジメチル-3, 5-

は約 97℃の沸点と 200℃近傍の温度で約 10 mmHg の蒸気圧を示した。このように高い蒸気圧を有するため、この化合物は本発明による気相法のための適切な Ce 含有蒸気源となりうる。

実施例 5 - $\text{Zn(hfa)}_2 \cdot 1.5\text{THF}$

以下に述べるのは、ジャーナル オブ イン
オーガニック ニュートリア ケミストリー (J-
Inorg. Nucl. Chem.) 28 (1966年) 1937
~1943頁に於いてチャットラージ (Chatteraj)
氏から報告された方法であり、 $Zn(hfa)_2$
の水アダクトは $Hfha$ を酸化亜鉛と反応させるこ
とによって得られる。すなわち、10グラムの
 ZnO と 35.2ミリリットルの $Hfha$ とを、温度約
200度、マグネチックス攪拌器および加圧マンセルを
備えたガラスコックに入れ、攪拌して ZnO を分散させ
る。30ミリリットルの H_2O をすべての装置を反
応が終了するまで攪拌しながら加え、加熱によ
って $Hfha$ の蒸発を生じさせる。
次に30ミリリットルの水と200ミリリット
ルのエーテルを加え、この混合物を1時間蒸発

次に30ミリリットルの水と200ミリリットルのエーテルとを加え、この混合物を1時間還流

オクタンジオンと反応させることにより得られる。

このβ-シタクトン(Hfd)のサンプルの0.8グラムを2モルの NH_4OH 水115ミリリットルに加え、得られた白色沈降物を分離して200ミリリットルの水と200ミリリットルのメタノールに溶解する。この溶液を付加減圧斗に入れ、1.4モル HNO_3 の60ミリリットルに溶かし、25.0グラムの $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ・ $6\text{H}_2\text{O}$ よりなる^{硫酸ニトロ}酸ニトロの調製液を滴下により加える。次に2モルの NH_4OH を加えてpHを維持する。

NH₄OH を加えて水相と水相とに分離する。
分離された混物を室温において O₂ を充て約 7 時
間攪拌して Ce³⁺ の Ce⁴⁺ への酸化を完了する。
次に 200 ミリリットルのヘキサンを加え生成物
を含む有機層を水相から分離し、通過しかつ固形
蒸発器の中で蒸発させて乾絶する。生成物は赤色
油から結晶化し、結晶の離子核磁気共鳴試験によ
って、Ce(fod)₃ に完全に離子化されたことがわか
る。

昇華によって純化した後、得られた $\text{Ce}(\text{fod})_3$ 。

する。冷却後、余分の ZnO を過剰により取除き、エーテル層を分離し、4 Å の分子シーブを入れて乾燥し、濾過し、次にエーテルを蒸発させて 55

この生成物の10グラムの空盤においてTHFに溶解し、次に溶剤を蒸発させ、残留物を真空中150℃の温度で昇華させて乾燥した水で洗った。得られた白色の結晶は、赤外スペクトル分析、核磁気共鳴試験、熱量分析、元素分析および示差熱量試験によってこの化合物の特性がわかる。この化合物は、化学式 $Zn(hfa)_2 \cdot 2THF$ であられる融点165℃の物質であることがわっている。この化合物は、温度165℃を約60時間保持すると必ず分解するほどの卓越した熱安定性を示す。

上記実施例2、4および5に記載された $Zn(hfa)_2 \cdot 2THF$ 、 $Mg(hfa)_2 \cdot nTHF$ および $Ce(fod)_3$ を、本発明の一部

得る方法も、また化合物それ自体も本発明の一部を構成するものではないが、これらに関しては、ディビッド・エイ・トンブソン (David A. Thompson)

の発明による米国特許出願第418061号および第418214号明細書に記載されている。

第1図は、熱重量分析によって確認された上記実施例に記載された β -ジクテン錯化合物の高熱特性を示すグラフである。本図は、約25~500℃の加熱範囲の温度の関数として、錯化合物サンプルの重量損失をプロットしている。横軸は温度を、縦軸は重量損失をあらわす。

一般に、加熱されたサンプルの高熱または昇華温度範囲における曲線の急激な立下りは、高熱が熱分解を伴わずに容易にされたことを示し、より高い温度での横軸に平行な線は熱分解されるべき残物が存在することを示している。もっとも望ましい高熱特性は $Al(hfa)_3$ 、 $Zn(hfa)_2 \cdot 2THF$ および $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$ の曲線で、これらは100~200℃の温度範囲で急激かつ完全な高熱がなされることを示している。これは、第3図を参照して後述するアダクトされた錯化合物である $Mg(hfa)_2 \cdot PCl_3$ の特性とは対照的であり、 $Mg(hfa)_2 \cdot PCl_3$ は300℃を超える温度において

熱重量分析によって評価された。

第3図は5つの異なるアダクト $Mg(hfa)_3 \cdot xL$ の熱重量分析曲線を示す。ここでは、図示のよう
に、ピリジン(C_5H_5N)、 CH_3CN 、 PCl_3 、ジ
オキサン($C_4H_8O_2$)または $DMF((CH_3)_2NCOH)$
である。アダクト分子内の配位子Lの比xは確定
されなかった。比較のために $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$
の曲線を併記した。 CH_3CN および PCl_3 のアダク
トは著しい分解を示すが、その他のアダクトは狭
い温度範囲内で完全に高熱する。しかしながら、
これらの高熱温度は、用いられるアダクトの特性
に依存して著しく異なる。 $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$ は
試験された数々のアダクトのうちでもっとも高熱
性に富むことが判明した。

本発明における金属錯化合物は、比較的小さい粒
径のストを生成するために、効率的な高熱と気
相供給によって充分な揮発がなされることが要求
される。たとえば、錯化合物のストの粘着性焼結
によって空洞のないガラスを得るためには、通常
粒径が約0.1ミクロンを超えることが望ましい。

も著しい熱分解と不完全な揮発がなされる。

第2図は、 β -ジクテン錯化合物である
 $Al(hfa)_3$ および $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$ において、
温度を関数として高熱圧をプロットしたものであ
る。本図は、これら2つの錯化合物が、100~
200℃の温度範囲において少なくとも10~
100mmHgの範囲の高熱圧を有することを示して
いる。

上述のような β -ジクテン錯化合物がリュウイス
塩基と複合してアダクトされた金属 β -ジクテン
錯化合物を形成した場合、揮発性に著しい変化を生
じうる。かかる変化を示すために、5つの異なる
リュウイス塩基を伴った $Mg(hfa)_2$ のアダクト
が、少量の昇華したエーテル・水アダクト、
 $MI(hfa)_2 \cdot 1.5Et_2O \cdot H_2O$ を6つのアダクト、
 $MI(hfa)_2$ 、 CH_3CN 、 PCl_3 、ジオキサン
およびジメチルホルムアミド(DMF)のそれぞれ
のジエタール溶液に加入することによって調
合され、夜通し攪拌し、高熱されて乾燥し真空中
で昇華して生成物を得た。各アダクトの揮発性は

次に述べる実施例は、選ばれた単一の β -ジクテ
ン錯化合物の気相酸化によって微細で均質な酸化物
ストを形成する方法を示している。

実施例5— $r-Al_2O_3$

前記実施例1に於いて生成された $Al(hfa)_3$ の
過量をガラス容器内に入れて約125℃に加熱す
ることにより蒸気に従う。この $Al(hfa)_3$ 蒸(この
温度において約100mmHgの高熱圧を有する)中
にヘリウムよりなるキャリアガスの泡を通し、こ
れにより He ガスが酸化した $Al(hfa)_3$ を容器外
に運び出し、動作している火炎酸化バーナーに供
給管を通じて導く。火炎酸化バーナーは米国特許
第4125288号明細書に記載されたものと同様
で、反応高熱圧をバーナー面の中央吹出口を通じ
てバーナー炎中へ導入するようになっている。

$Al(hfa)_3$ はバーナーのメタン・酸素炎中で気
相酸化されて $r-Al_2O_3$ ストを生成し、このス
トを試験のために集めた。第4図は $r-Al_2O_3$
サンプルの電子顕微鏡写真を示し、横軸は0.1ミ
クロンの長さを示している。

第4図から明らかなように、本発明に従って $Al(hfa)_3$ から生成した $F-AI_2O_3$ は、自わめて小さい ($<0.1 \mu m$) 球状粒子の形をしており、約 $0.025 \sim 0.05 \mu m$ の範囲の粒径を有する。このことは、このスートが、融合固化工程によって得られる所望の組成を有するセラミックまたは溶融のないガラスに添加可能であることを示している。

実施例7— $MgO-SiO_2$ ガラス

前記実施例3において生成された $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$ の過量をガラス容器内に入れて約 $190^\circ C$ に熱することにより液状に保つ。この温度では $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$ は約 $500 mmHg$ の高気圧を有する。この液中にアルゴンよりなるキャリアガスの泡を約 $72 cc/分$ の流量で通し、気化した $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$ をキャリアガスに累せて加熱された供給管を通じて上記実施例6で用いた形式の動作しているメタン・酸素バーナーに導く。

過量の $SiCl_4$ を $35^\circ C$ の温度に保ち (この温度で $SiCl_4$ は $530 mmHg$ の高気圧を有する)、アル

ゴンの泡を $576 cc/分$ の流量で通して第2の反応液を生成し、これを第2の供給管を通じて前記バーナーに導き、 $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$ を集めた前記第1の反応液と混合させる。混合した反応液を $3.5 リットル/分$ の流量の天然ガス (メタン) と $3.4 リットル/分$ の流量の酸素との燃焼で生成した炎火の中へ導く。

$SiCl_4$ および $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$ よりなる反応物質は炎火中で気相酸化されて、それぞれ微細に分離した酸化物スートの形態を有する SiO_2 および MgO を生成する。このスート混合物を試験のためにアルミナ製マンドレル上に集め、分析および後処理を行なった。

集めたスートの分析によつて、 1.21% の MgO と残余の SiO_2 とよりなるスート混合物がマンドレル上に堆積したことが確認された。このスート混合物をスート焼結用のガス・酸素流によつて加熱して融合固化し、約 1.460 の屈折率を有する清澄な $MgO-SiO_2$ ガラスを得た。

実施例8— $MgO-SiO_2$ オパールガラス

集められて新しい低屈折性錯化合物を生じる再分布反応等である。

これらの反応を回避するためには、各反応高気相が別個に酸化領域に運ばれて最後に混合されかつ気相酸化がなされるように蒸気発生システムを構成する必要がある。

なお、以上の記載においては、例えば光導波路ファイバーを製造する場合に適用しうる光学的に清澄なガラスの形成法について述べられているが、本発明による方法は、酸化物スートの部分的焼結が融合固化工程で貯蔵される多孔質ガラスおよびセラミックを含む他の高純度セラミック製品例えばオパールガラス、半結晶ガラスまたは結晶セラミックの製造にも適用できる。さらに、例えば酸化物スートを、必要に応じて、融合固化に先立つて所望の形状を有するプリフォームに形成することも可能である。このプリフォーム形成は、例えばスートを適当な溶媒内に分散し、次にこの分散物質を型に入れて成形することによってなされるものである。

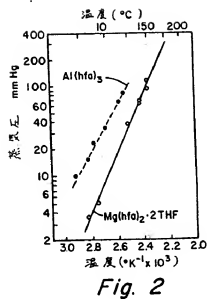
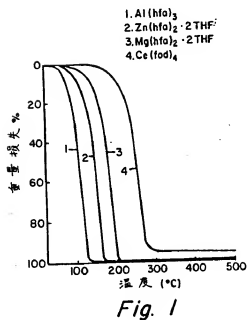
$Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$ 中に通されるアルゴンよりなるキャリアガスの流量を $720 cc/分$ に増加したことを除き、上記実施例7と同様のガラス形成工程を反復した。これにより、反応液の気相酸化から生じたスート混合物は 7.74 重量%の MgO と残余の SiO_2 とよりなるものであった。このスート混合物を実施例7のガス・酸素流中で焼結し、緻密かつ実質的に空孔のない $MgO-SiO_2$ オパールガラスを得た。

気相酸化法のための主要金属源として β -ジクトン錯化合物を使用する際には、これら錯化合物が高気相発生温度において反応し、その望ましい蒸気特性および安定性に影響を与えうることを認識しなければならぬ。錯化合物の揮発性を減退させる可能性があると考えられる反応は、 β -ジクトンの配位子におけるハロゲンの酸素原子に対する求電子置換、 β -ジクトン化合物分子と特定の塩基との複合による β -ジクトン形成、 β -ジクトンの配位子がハロゲン化合物によって置換される置換反応、および配位子が種々の金属錯化合物の中で

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に適用される β -ジクテン化合物の熱重量分析曲線図、第2図は本発明に適用される β -ジクテン化合物の高気圧特性、第3図はアダタンとなされた β -ジクテン化合物の揮発性がアダタンの種類により変化することを示す熱重量分析曲線図、第4図は本発明によって得られた金属化合物ストの電子顕微鏡写真である。

特許出願人 コーニング グラス ワークス
代理人 井 理 士 山 元 俊 仁



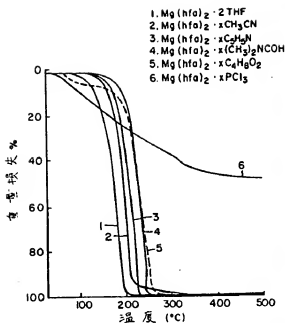


Fig. 3

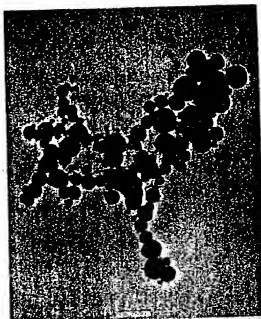


Fig. 4

第1頁の続き

発明者 ロナルド・レロイ・ステュワー
 ト
 アメリカ合衆国ニューヨーク州
 ビッグ・フラッツ・カーディナル・
 レーン741
 発明者 デビッド・アレン・トンプソン
 アメリカ合衆国ニューヨーク州
 ホースヘッズ・ストーニイブル
 ック・ドライブ1259

手続補正書(方式)

昭和59年2月10日

特許庁長官 若杉 和夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許第167653号

2. 発明の名称 蒸相酸化法によるガラスまたはセラミック物品の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 コーニング グラス ワークス

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区有明1丁目20番6号

住居ビル

氏名 (0790) 山元 俊 仁

5. 補正命令の日付 昭和59年1月31日

6. 補正の対象 明細書中、図面の簡単な説明の欄

7. 補正の内容

明細書中、第38頁8行目の「電子顕微鏡写真」
 を「粒子構造を示す電子顕微鏡写真」と補正する。